



УДК 621.359.7+536.2

Теплофизические свойства ионообменных мембран

Решетникова А.К.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Шапошник В.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Предложен метод измерения теплофизических характеристик мембран и измерены коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, удельные теплоёмкости серийных отечественных ионообменных гетерогенных мембран марок МК-40 и МА-40. Рассмотрена теория теплопроводности ионообменных мембран. Результаты исследования показали, что ионообменные мембраны являются уникальным материалом, в котором сочетаются свойства теплоизолятора с высокой ионной электропроводностью

Теоретические основы метода

Ионообменные мембраны применяют в процессе электродиализа для опреснения солоноватых вод [1,2], финишной ступени получения ультрачистой воды [3], разделения растворов электролитов и неэлектролитов, смесей ионов [1].

Повышение температуры процесса до 70°C приводит к ускорению массопереноса, однако, при более высоких температурах происходит частичная деструкция ионообменных материалов, которая ограничивает интервал используемых при электродиализе температур. Расчеты по уравнению Аррениуса показали, что увеличение температур обрабатываемых растворов приводит к увеличению массопереноса при электродиализе более чем в три раза. Отметим при этом, что в большинстве случаев нет необходимости использования для увеличения температуры внешних источников тепла, так как при электродиализе имеются внутренний источник теплоты – джоулево тепло, выделяющееся при диссипации электрической энергии [4]. Задачей настоящей работы является измерение теплофизических характеристик ионообменных мембран, которые необходимы для математического моделирования и оптимизации процесса электродиализа.

Температурное поле ионообменных мембран описывается уравнением нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

в котором t - температура, τ - время, x - координата по направлению распространения тепла, a - коэффициент температуропроводности. Начальным условием краевой задачи является равенство температуры по всей толщине мембраны и эталона (2), находящегося в контакте с мембраной, причем начальная температура принимается равной нулю

$$t(x, 0) = t_2(x, 0) = 0 \quad (2)$$

При приведении с контакт поверхности мембраны с нагревателем (рис.1) на их границе выполняется условие

$$t_1(0, \tau) = t(0, \tau) \quad (3)$$

Потоки тепла от мембраны к эталону 2 (рис.1) при плотном их контакте равны и это равенство может быть записано в виде граничного условия IV рода

$$\lambda \frac{\partial t(d, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial t_2(d, \tau)}{\partial x}, \quad (4)$$

где λ и λ_2 - коэффициента теплопроводности мембраны и эталона, d - толщина мембраны. Общее решение краевой задачи (1-4) было найдено А.В. Лыковым [5,6] и имеет вид

$$t = t_1(1 + \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^{n-1} [1 - \operatorname{erf} z_n] \quad (5)$$

с параметрами решения

$$\alpha = \frac{\lambda \sqrt{a_2} - \lambda_2 \sqrt{a}}{\lambda \sqrt{a_2} + \lambda_2 \sqrt{a}}; \quad z_n = \frac{(2n-1)}{2\sqrt{a\tau}}, \quad (6)$$

Было показано [6], что для малого значения времени можно ограничиться первым членом ряда (5)

$$t = t_1(1 + \alpha) [1 - \operatorname{erf} z]; \quad z = \frac{d}{2\sqrt{a\tau}} \quad (7)$$

Метод измерения

Для комплексного измерения теплофизических характеристик ионообменных мембран было применено устройство (рис.1), в котором мембраны М располагалась между термостатируемым нагревателем Н и талоном Э.

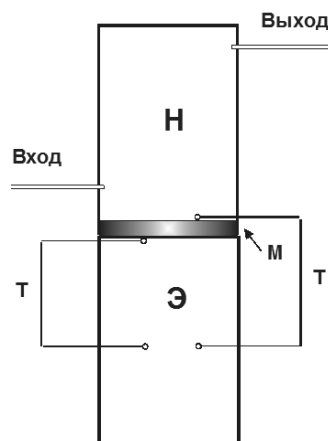


Рис. 1. Установка для измерения теплофизических характеристик мембран. Н – нагреватель, М – мембрана, Э – эталон, Т – термопары.

Стальной нагреватель с помощью ультратермостата нагревали до 40-60 °С. Его помещали на пакет 5 ионообменных мембран. Были проведены измерения комплекса теплофизических характеристик катионообменной мембраны МК-40, приготовленной из композиции 65 % сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2 и полиэтилена высокого давления, и анионообменной мембраны МА-40, приготовленной из 55 % анионообменника ЭДЭ-10П смешанной основности, содержащего 10% триметиламмония, вторичные и третичные аминогруппы, и полиэтилен. Мембраны были изготовлены ОАО «Щекиноазот» прессованием композиций ионообменников и полиэтилена высокого давления с капроном в качестве армирующей ткани. Пакет помещали в цилиндр с эталонным теплоизолятором, в качестве которого использовали парафин, имеющий коэффициент теплопроводности $2.68 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{град})$, удельную теплоемкость $2.26 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$ и коэффициент температуропроводности $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Температуру на границе нагреватель-образец и образец – эталон измеряли дифференциальными медь - константановыми термопарами.

Процедура измерения состояла в следующем. После приведения в соприкосновение нагревателя с мембранами находили отношение времен τ''/τ' , при котором отношение температур на границе мембран и теплоизолятора равно постоянной величине. Мы принимали отношение температур $t''/t' = 2$

$$\frac{t''}{t'} = \frac{1 - \text{erf } z''}{1 - \text{erf } z'} = 2 \quad (8)$$

Функция ошибок $\text{erf } z$ табулирована [7]. В работах [5,6] были проведены расчеты зависимости $z'' = f(\tau''/\tau')$, которая представлена на рис. 2. Измерив времена τ'' и τ' , соответствующие отношению температур 2, с помощью графика, представленного на рис. 2, находим коэффициент температуропроводности мембран

$$a = \frac{d}{4(z'')^2 \tau''} \quad (9)$$

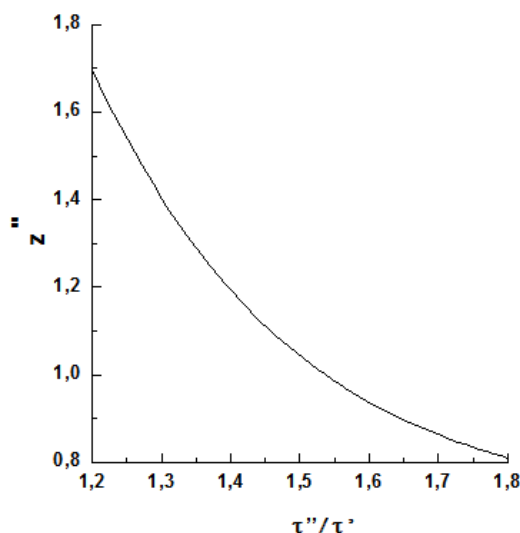


Рис. 2. График зависимости параметра z'' от отношения времен τ''/τ' при отношении температур $t_2/t_1 = 2$

Для коэффициента теплопроводности из выражения для параметра решения (6) имеем

$$\lambda = \frac{\lambda_2(1+\alpha)}{\sqrt{a_2(1-\alpha)}} \sqrt{a}, \quad (10)$$

где параметр α определяется из выражения (7)

$$\alpha = \frac{t(d)}{t_1[1 - \operatorname{erf} z]} - 1 \quad (11)$$

По известным величинам коэффициентов теплопроводности (λ), температуропроводности (a) и плотности мембран (γ) рассчитывали удельную теплоемкость

$$c = \frac{\lambda}{a\gamma} \quad (12)$$

Результаты и их обсуждение

Табл. 1 содержит результаты измерений теплофизических характеристик ионообменных мембран.

Таблица 1. Теплофизические характеристики мембран МК-40 и МА-40

Характеристика	Марка мембраны	
	МК-40	МА-40
$\lambda, 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{град})$	2.70 ± 0.16	3.56 ± 0.30
$a, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	0.87 ± 0.08	1.26 ± 0.11
$c, \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$	2.63 ± 0.25	2.59 ± 0.23

Величины коэффициентов теплопроводностей и температуропроводностей мембран позволяют их охарактеризовать как теплоизоляторы. Будучи аморфными телами, ионообменные мембраны имеют малые длины свободного пробега фононов, так как их величина ограничена размерами структурных ячеек, приводящей к высокому термическому сопротивлению и малой теплопроводности.

Сравнение коэффициента диффузии (D) и коэффициента температуропроводности (a)

$$Le \equiv \frac{D}{a}, \quad (13)$$

называемого числом Льюиса ($Le \approx 10^{-4}$) показывает, что сопротивление ионообменным массопереносу на четыре порядка больше сопротивления переносу энергии.

Удельная теплоемкость ионообменных мембран в первом приближении может быть рассмотрена как совокупность аддитивных вкладов удельных теплоемкостей материалов композита, из которых они изготовлены

$$c = \sum_i n_i c_i \quad (14)$$

Табл. 2 показывает величины удельной теплоемкости мембран, измеренные по предлагаемому методу, и рассчитанные из вкладов составляющих композита мембраны – воды, полистирольного ионообменника и полиэтилена.

Таблица 2. Составляющие удельной теплоемкости ионообменных мембран

Марка мембраны	Содержание компонентов, доли			Удельная теплоемкость, Дж / (г · град)	
	Вода	Ионообменник	Полиэтилен	Эксперим.	Рассчитано
МК-40	0.40	0.38	0.22	2.63 ± 0.25	2.28
МА-40	0.38	0.35	0.27	2.59 ± 0.23	2.63

Анализ таблицы показывает, что основной вклад в удельную теплоемкость дает вода. Для мембраны МК-40 вклад воды составляет 62.3 %. Вклад ионообменника и полиэтилена втрое меньше вклада воды.

Выводы

1. Предложен метод измерения теплофизических характеристик ионообменных мембран.
2. Измерены коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и удельная теплоемкость ионообменных гетерогенных мембран МК-40 и МА-40.
3. Показано, что ионообменные мембраны являются теплоизоляторами.

Список литературы

1. Деминерализация методом электродиализа / под ред. Дж. Уилсона. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351 с.

2. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. Развитие электродиализа в России // Мембраны. – 1999, № 4. – С. 4 – 27.

3. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением межмембранной засыпки ионообменниками // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46, № 12. – С. 2659-2663.

4. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Ключников В.Р. Внутренние источники теплоты при электродиализе // Электрохимия. – 1985. – Т.21, № 12. – С. 1683-1685.

5. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. – М.: Высшая школа, 1967. – 296 с.

6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967.- 599 с.

7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1974. – 831 с.

Thermal properties of ion-exchange membranes

2008 A.K. Reshetnikova^{*}, V.A. Shaposhnik^{**}

^{*} Voronezh State Agrarian University, ^{**} Voronezh State University

The method of thermal properties of membranes measuring was offered and coefficients of thermal conductivities and thermal conduction, specific heat capacities of ion-exchange heterogeneous membranes of marks МК-40 and МА-40 was measured. The theory of a thermal conduction of ion-exchange membranes is viewed. Results of examination have been shown, that ion-exchange membranes are a unique material in which properties of a heat insulator are combined with a high ionic conduction.